

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040674 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/02, 4/04, 10/40 の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP). 大西 秀典 (ONISHI, Hidenori) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013939
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 30 日 (30.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-317613
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002) JP
- (74) 代理人: 塚脇 正博, 外 (TSUKAWAKI, Masahiro et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 3 丁目 2 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福峯 義雄 (FUKU-MINE, Yoshio) [JP/JP]; 〒100-8323 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION, CATHODE FILM FOR BATTERY, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 固体電解質組成物、電池用カソードフィルム及びその製造方法

(57) Abstract: A cathode film for batteries which is easy to handle in the form of film and has excellent mechanical strength and excellent ion conductivity is disclosed. A solid electrolyte composition suitable for manufacturing such a cathode film and a method for efficiently manufacturing such a cathode film are also disclosed. The solid electrolyte composition for cathodes is composed of a polyether polymer, a positive electrode active material, conductive particles, an electrolyte salt compound and a photopolymerization initiator, and the composition contains 2-30 parts by weight of the photopolymerization initiator per 100 parts by weight of the polyether polymer. This solid electrolyte composition is shaped and then crosslinked through irradiation of ultraviolet light, whereby a cathode film for batteries is obtained. By using this cathode film, a battery with excellent cycle performance can be obtained.

(57) 要約: 機械的強度に優れ、フィルム状態での取り扱いが容易であり且つイオン伝導性に優れる電池用カソードフィルムとその製造に適した固体電解質組成物、及び電池用カソードフィルムの効率的な製造方法を提供する。ポリエーテル重合体、正極活物質、導電性微粒子、電解質塩化合物及び光重合開始剤から成り、前記光重合開始剤の含有量がポリエーテル重合体 100 重量部に対して 2~30 重量部である、カソード用固体電解質組成物を成形し、紫外線照射により架橋して電池用カソードフィルムを得る。この電池用カソードフィルムを用いることにより、サイクル性能に優れた電池を得ることができる。

WO 2004/040674 A1

明 細 書

固体電解質組成物、電池用カソードフィルム及びその製造方法

技術分野

本発明は、電池等のカソード用材料として用いられる固体電解質組成物、該組成物から得られる電池用カソードフィルム及びその製造方法に関する。

背景技術

従来、電池用電解質は、イオン伝導性の点から液状あるいはゲル状のものが用いられているが、液漏れによる機器の損傷の恐れがあることから強度の高い外装を使用しなければならず、電池の小型軽量化に限界があることなどの問題点が指摘されている。

これに対し高分子固体電解質が検討されている。高分子固体電解質は、加工性や柔軟性に優れることから電池形状の自由度が高く、さらには電解液を含まないことから安全性も高い。

例えば、特開平２－２４９７５号公報等には、エチレンオキシド－プロピレンオキシド共重合体にアルカリ金属塩を含有させてイオン伝導性固体電解質に応用する試みが既に提案されている。

高分子固体電解質は、当初、電池の電解液代替用途、すなわちカソードとアノード間のイオン伝導性材料として応用されていたが、近年、カソード用材料としての応用も提案されている。

例えば、特開２００１－３１９６９２号公報には、数平均分子量４００～２０，０００のポリエチレンオキシドにリチウム塩を溶解して成る電解質に、正極活物質及び導電性微粒子が分散されて成るカソードシート(a)、リチウム塩が溶解した、重量平均分子量が１０～２００万のエチレンオキ

シド−グリシジルエーテル共重合体を成形して成る高分子固体電解質膜 (b)、リチウム含有アノードシート (c)、を積層してなるリチウムイオン電池が提案されている。

ところが、本発明者らの検討によると、カソードシート (a) は機械的強度が十分ではないために積層等する際に破損するといった問題が生じた。また、機械的強度を上げるためにパーオキサイド等で架橋しようとする、シートに成形する際の加工段階で早期架橋 (スコーチ) が起こり、正極活物質や導電性微粒子がカソードシート中で分散不良となってイオン伝導性などの電気特性が低下するといった問題が生じた。

発明の開示

本発明の目的は、機械的強度に優れ、フィルム状態での取り扱いが容易であり且つイオン伝導性に優れる電池用カソードフィルムとその製造に適した固体電解質組成物、及び前記電池用カソードフィルムの効率的な製造方法を提供することである。

本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意研究した結果、電解質塩化合物を含有するポリエーテル重合体に、正極活物質、導電性微粒子及び特定量範囲の光重合開始剤を配合してフィルムに成形し、紫外線照射により架橋することにより、機械的強度及びイオン伝導性に優れる電池用カソードフィルムが得られることを見出し、これらの知見に基づいて更に検討を進め、本発明を完成するに至った。

かくして本発明によれば、下記 1〜7 の発明が提供される。

1. ポリエーテル重合体、正極活物質、導電性微粒子、電解質塩化合物及び光重合開始剤から成り、前記光重合開始剤の含有量がポリエーテル重合体 100 重量部に対して 2〜30 重量部である、カソード用固体電解質組成物。

2. 光重合開始剤の含有量がポリエーテル重合体100重量部に対して3～15重量部である上記1記載のカソード用固体電解質組成物。
3. ポリエーテル重合体が、光架橋性のオキシラン単量体を共重合したものである上記1記載のカソード用固体電解質組成物。
4. ポリエーテル重合体の重量平均分子量が10～150万である上記1記載のカソード用固体電解質組成物。
5. 上記1記載の固体電解質組成物を、紫外線により架橋成形して成る電池用カソードフィルム。
6. 電解質塩化合物を含有するポリエーテル重合体に、正極活物質、導電性微粒子及び前記ポリエーテル重合体100重量部に対して2～30重量部の光重合開始剤を配合して成形し、次いで紫外線照射により架橋することを特徴とする電池用カソードフィルムの製造方法。
7. 紫外線照射量が、積算光量にて10,000～100,000 mJ/cm²である上記6記載の電池用カソードフィルムの製造方法。

本発明のカソード用固体電解質組成物をフィルムに成形して紫外線照射により架橋すると、機械的強度に優れ、フィルム状態での取り扱いが容易であり且つイオン伝導性に優れる電池用カソードフィルムを得ることができる。そして、この電池用カソードフィルムを用いることにより、サイクル性能に優れた電池を得ることができる。

発明を実施するための最良の態様

本発明のカソード用固体電解質組成物は、ポリエーテル重合体、正極活物質、導電性微粒子、電解質塩化合物及び光重合開始剤から成り、前記光重合開始剤の含有量がポリエーテル重合体100重量部に対して2～30重量部であることを特徴とする。

本発明に用いるポリエーテル重合体は、オキシラン単量体を開環重合し

て得られるオキシアルキレン繰り返し単位を主構造単位とするものであれば特に限定されない。オキシラン単量体の種類も特に限定されないが、本発明に用いるポリエーテル重合体は、オキシラン単量体 (a) としてエチレンオキシドを用いた単量体単位 (A) を主構造単位とするものが好ましい。より好ましくは、ポリエーテル重合体は、該単量体単位 (A) を、重合体全繰り返し単位中、70～99モル%含有し、エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体 (b) に基づく単量体単位 (B) を30～1モル%含有するものである。

ポリエーテル重合体中のエチレンオキシド単量体単位 (A) 量は、さらに好ましくは80～98モル%、特に好ましくは89～97モル%である。エチレンオキシド単量体単位 (A) 量が少なすぎると、本発明の固体電解質組成物を成形して成る電池用カソードフィルムの機械的強度が不足し、逆に多すぎると電池用カソードフィルムのイオン伝導度が低下して電池特性が低下する恐れがある。

ポリエーテル重合体中の上記単量体単位 (B) 量は、より好ましくは2～20モル%、特に好ましくは7～10モル%である。

エチレンオキシドと共重合可能なオキシラン単量体 (b) としては、炭素数3～20のアルキレンオキシド、炭素数1～10のグリシジルエーテル、ビニル芳香族化合物のオキシド、これらのオキシラン単量体に架橋性基を導入した架橋性オキシラン単量体などが挙げられる。

炭素数3～20のアルキレンオキシドの具体例としては、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシイソブタン、2, 3-エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシオクタン、1, 2-エポキシデカン、1, 2-エポキシテトラデカン、1, 2-エポキシヘキサデカン、1, 2-エポキシオクタデカン、1, 2-エポキシエイコサンなどの鎖状アルキレンオキシド；1, 2-エポキシシクロ

ペンタン、1, 2-エポキシシクロヘキサン、1, 2-エポキシシクロデカンなどのシクロアルキレンオキシド；などが挙げられる。

炭素数1～10のグリシジルエーテルの具体例としては、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテルなどのアルキルグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテルなどのアリールグリシジルエーテル；などが挙げられる。

ビニル芳香族化合物のオキシドとしては、スチレンオキシドなどが挙げられる。

架橋性オキシラン単量体としては、上記の、炭素数3～20のアルキレンオキシド、炭素数1～10のグリシジルエーテルなどのオキシラン単量体に、架橋性基を導入したオキシラン単量体が挙げられる。架橋性基としては、ビニル基、アクリロイル基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基及びハロゲン原子などが挙げられる。

エチレンオキシドと共重合可能なこれらのオキシラン単量体(b)は、1種のみを用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよいが、本発明においては、上記の炭素数3～20のアルキレンオキシド又は／及び炭素数1～10のグリシジルエーテルなどのオキシラン単量体と、架橋性オキシラン単量体とを組み合わせ用いるのが好ましい。

その場合には、炭素数3～20のアルキレンオキシド及び炭素数1～10のグリシジルエーテルの中で、鎖状アルキレンオキシドを用いるのがさらに好ましく、重合反応性の高いプロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタンを用いるのが最も好ましい。

また、架橋性オキシラン単量体の中では、ビニル基、水酸基及び酸無水物基などの光架橋性基を有する、光架橋性のオキシラン単量体を用いるのがさらに好ましく、ビニル基を有するオキシラン単量体を用いるのが最も好ましい。このような光架橋性のオキシラン単量体の具体例としては、例

例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、*o*-アリルフェニルグリシジルエーテルなどのエチレン性不飽和グリシジルエーテル；ブタジエンモノエポキシド、クロロブレンモノエポキシド、4, 5-エポキシ-2-ペンテン、3, 4-エポキシ-1-ビニルシクロヘキセン、1, 2-エポキシ-5, 9-シクロドデカジエンなどのジエンまたはポリエンのモノエポキシド；3, 4-エポキシ-1-ブテン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、1, 2-エポキシ-9-デセンなどのアルケニルエポキシド；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルクロトネート、グリシジルー4-ヘプテノエート、グリシジルスルベート、グリシジルリノレート、グリシジルー4-メチルー3-ペンテノエート、3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステル、4-メチルー3-シクロヘキセンカルボン酸のグリシジルエステルなどエチレン性不飽和カルボン酸のグリシジルエステル類；などが挙げられる。これらの中でもエチレン性不飽和グリシジルエーテルが好ましく、アリルグリシジルエーテルが特に好ましい。

本発明に用いるポリエーテル重合体が、架橋性オキシラン単量体、特に光架橋性のオキシラン単量体が共重合されたものであると、紫外線による架橋が容易になり、機械的強度に優れる電池用カソードフィルムを容易に得ることができる。架橋性オキシラン単量体を用いる場合には、その量は、ポリエーテル重合体の重合に用いる全オキシラン単量体量に対し、通常0.5～9モル%以下、好ましくは1～7モル%、より好ましくは2～5モル%である。

本発明で使用する、ポリエーテル重合体を得るための開環重合触媒は特に限定されず、例えば、有機アルミニウムに水とアセチルアセトンとを反応させた触媒（特公昭35-15797号公報）、トリイソブチルアルミニウムにリン酸とトリエチルアミンとを反応させた触媒（特公昭46-2

7534号公報)、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させた触媒(特公昭56-51171号公報)、アルミニウムアルコキサイドの部分加水分解物と有機亜鉛化合物とからなる触媒(特公昭43-2945号公報)、有機亜鉛化合物と多価アルコールとからなる触媒(特公昭45-7751号公報)、ジアルキル亜鉛と水とからなる触媒(特公昭36-3394号公報)などの、オキシラン単量体の開環重合触媒として従来公知の重合触媒を用いることができる。

なかでも、トリイソブチルアルミニウムにジアザビアシクロウンデセンの有機酸塩とリン酸とを反応させて得られる触媒を用いると、フィルム強度を低下させる要因となるトルエン不溶分の生成が少なくなり好ましい。

重合溶媒は、重合触媒を失活させないものであれば特に限定されない。例えば、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサンなどの鎖状飽和炭化水素類；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；などが用いられる。

重合方法としては、溶液重合法または溶媒スラリー重合法などの重合法を用いることができるが、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロペンタンなどの溶媒を用いた溶媒スラリー重合法を用いるのが好ましい。

溶媒スラリー重合においては、重合に使用する単量体のうち、溶媒に不溶な重合体を与える単量体と溶媒に可溶な重合体を与える単量体とで予め触媒を処理しておくことが、重合反応系の安定性の観点から好ましい。触媒の処理は、触媒成分と少量の上記各単量体とを混合し、0～100℃、好ましくは30～50℃の温度で3～30分熟成させればよい。このようにして熟成した触媒の使用によって重合缶への重合体の付着を防止することができる。

重合反応は、0～100℃、好ましくは30～70℃で、回分式、半回

分式、連続式などの任意の方法で行うことができる。

本発明で使用するポリエーテル重合体は、その重量平均分子量 (M_w) が好ましくは10万～150万、より好ましくは15万～100万、特に好ましくは20万～60万である。ポリエーテル重合体の重量平均分子量が小さすぎると、これを用いた本発明の固体電解質組成物を架橋成形して得られる電池用カソードフィルムの柔軟性および機械的強度が低下し、逆に重量平均分子量が大きすぎると、これを用いた本発明の固体電解質組成物中の、正極活物質や導電性微粒子が分散不良となって該電解質組成物のイオン伝導性が低下するおそれがある。

さらに、本発明で使用するポリエーテル重合体は、その分子量分布 (M_w/M_n 、ここで M_n は数平均分子量) が好ましくは1.5～13、より好ましくは1.6～12、特に好ましくは1.7～11の重合体である。

本発明の固体電解質組成物における光重合開始剤の量は、上記ポリエーテル重合体100重量部に対し、2～30重量部であることが必須であり、好ましくは2.5～20重量部、より好ましくは3～15重量部である。光重合開始剤の量が少なすぎると、本発明の固体電解質組成物を架橋成形して成る電池用カソードフィルムが柔軟性及び機械的強度に劣り、逆に多すぎると、電池用カソードフィルムの電気特性が低下する。

本発明に用いる光重合開始剤は、紫外線によりラジカルを発生するものであればよく、そのラジカルが上記架橋性オキシラン単量体 (c) の架橋性基と反応するものが好ましい。このような光重合開始剤の具体例としては、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンのようなベンジルジメチルケタール系化合物； 1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンのような α -ヒド

ロキシケトン系化合物； 2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1のような α -アミノケトン系化合物； ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシドのようなビスアシルフォスフィンオキシド系化合物； ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムのようなメタロセン系化合物； 2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシプロポキシ)-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オン-メソクロライドのようなチオキサントン系化合物などが挙げられる。

上記光重合開始剤は、単独でも、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。上記光重合開始剤の中でも、紫外線吸収効率の観点から、ベンジルジメチルケタール系化合物やフェニル基を有する α -ヒドロキシケトン系化合物などの芳香族ケトン系化合物、チオキサントン系化合物などが好ましく、ベンジルジメチルケタール系化合物が特に好ましい。

本発明に用いる正極活物質は、電池のカソード用として用いられるものであればよく、コバルト酸リチウム、リチウムマンガン複合酸化物、ニッケル酸リチウム、 V_2O_5 や V_6O_{13} などの酸化バナジウム、リチウムバナジウム複合酸化物等を使用できる。正極活物質は通常微粒子として用い、それらの平均粒子径は特に限定されないが、好ましくは0.5~30 μ 、より好ましくは0.6~20 μ である。正極活物質の粒子径が大きすぎると、成形体の表面平滑性が低下する場合があります、また小さすぎると分散が困難になる。正極活物質の配合量は、前記ポリエーテル重合体に対して重量基準で好ましくは0.1~50倍、より好ましくは0.3~20倍、特

に好ましくは0.5～10倍である。正極活物質量が少なすぎると、カソードの電極機能が不十分になることがあり、逆に多すぎると、正極活物質の分散性が低下して加工困難となるおそれがある。

本発明で用いる導電性微粒子としてはアセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラファイト等が挙げられ、好ましくはケッチェンブラックが用いられる。導電性微粒子の配合量は、上記活物質100重量部あたり好ましくは1～20重量部、より好ましくは2～15重量部である。導電性微粒子の量が少なすぎるとカソードの導電性が不十分になり、逆に多すぎると分散が困難になる。

本発明で用いる電解質塩化合物は、陽イオンを移動させ得る化合物であって、本発明に用いるポリエーテル重合体に可溶のものであれば特に限定されない。このような電解質塩化合物の具体例としては、例えば、フッ素イオン、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ヘプタフルオロプロピルスルホン酸イオン、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（テトラフルオロエタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ヘプタフルオロプロピルスルホニル）イミドイオン、トリフルオロスルホンイミドイオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、硝酸イオン、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、及び7,7,8,8-テトラシアノーピーキノジメタンイオンからなる群から選ばれた陰イオンと、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、CaおよびBaからなる群から選ばれた金属の陽イオンとからなる塩が挙げられる。なかでも、特に、リチウムポリマー電池のカソードに用いる場合には、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiC_4F_9SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ が

より好ましい。

これら電解質塩化合物は2種以上併用してもよい。ポリエーテル重合体に対する電解質塩化合物の使用量は、（電解質塩化合物中のアルカリ金属塩のモル数）／（重合体中のエーテル酸素の総モル数）が通常0.001～5、好ましくは0.005～3、より好ましくは0.01～1となる量である。電解質塩化合物の使用量が多すぎると、本発明の固体電解質組成物を架橋成形して得られる電池用カソードフィルムの機械的強度が低下したり、イオン伝導性が低下する場合がある。また、電解質塩化合物の量が少なすぎると、電池用カソードフィルムのイオン伝導性が低くなり電池性能が低下する。

本発明の固体電解質組成物には、必要に応じて、老化防止剤、光安定剤、滑剤、難燃剤、防黴剤、帯電防止剤、着色剤、補強材、充填剤などの添加剤を加えてもよい。

老化防止剤は特に限定されないが、フェノール系老化防止剤が好ましく、ヒンダードフェノール系老化防止剤が特に好ましい。

本発明の電池用カソードフィルムは、上記本発明の固体電解質組成物をフィルム状に成形し、次いで紫外線照射により架橋して得られる。

固体電解質組成物をフィルム状に成形する方法としては、（1）上記の、ポリエーテル重合体、活物質、導電性微粒子、電解質塩化合物及び光重合開始剤を、予め、ロールやバンバリーミキサー等により公知の方法で混合してから成形する方法、（2）上記各成分の全部又は一部を、成形の際に、例えば押出機中で混合しながら成形する方法、のいずれでもよい。

混合の際の上記各成分の配合順序は、特に限定されないが、熱で分解しにくい成分を十分に混合した後、熱により反応・分解しやすい成分（例えば架橋剤、架橋促進剤などを配合する場合にはこれらの成分）を短時間に混合することが好ましい。

成形法としては、押出成形法、プレス成形法、射出成形法及び溶液キャスト法などを用いることができるが、本発明においては、電池用カソードフィルムの表面精度、生産性等の観点より、押出成形法を用いるのが好ましい。また、押出成形法によりフィルム成形を行う場合は、二軸押出機を用いたダイ押出法によるのが最も好ましい。

架橋は、上記方法で得られたフィルムに、紫外線を照射して行なう。紫外線を照射する光源は、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、水銀キセノンランプなどが用いられる。

架橋の際の紫外線の照射量は、光重合開始剤の種類、量によっても異なるが、 80 W/cm の高圧水銀灯の場合で、通常、積算光量にて $10,000\sim 100,000\text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $15,000\sim 90,000\text{ mJ/cm}^2$ 、より好ましくは $20,000\sim 80,000\text{ mJ/cm}^2$ である。この照射量が少なすぎると架橋が十分に進行せず、得られる電池用カソードフィルムの機械的強度が低下するおそれがあり、逆に多すぎると、該電池用カソードフィルムの充放電特性等の電気特性が低下するおそれがある。

本発明においては、上記の紫外線照射による架橋に併用して、加熱による架橋を行ってもよい。その場合には、本発明の固体電解質組成物に、有機過酸化物、アゾ化合物、硫黄、メルカプトトリアジン類及びチオウレア類などの架橋剤を配合する。

架橋剤の配合量は、ポリエーテル重合体 100 重量部あたり、通常 $0.01\sim 15$ 重量部、好ましくは $0.05\sim 12$ 重量部、より好ましくは $0.1\sim 10$ 重量部である。但し、架橋剤の配合量が多すぎると、固体電解質組成物が成形時に早期架橋（スコーチ）を起こして成形加工が困難になるおそれがある。

本発明の電池用カソードフィルムは、その厚みが、通常 $10\sim 200\mu$

m、好ましくは $15 \sim 150 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $30 \sim 120 \mu\text{m}$ である。厚さが過度に薄いと製造の安定性に欠けるおそれがあり、逆に過度に厚いとイオン伝導性が低下して電池の出力を上げられない可能性がある。

本発明の電池用カソードフィルムを好適に適用できる電池の種類は特に限定されないが、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属系電池、亜鉛-塩化銀、マグネシウム-塩化銀、マグネシウム-塩化銅等のハロゲン塩電池、ニッケル-水素電池等のプロトン伝導型電池等が挙げられる。なかでも、高電圧、高エネルギーで且つイオン伝導度が固体電解質中で高いリチウム電池が好ましい。また、電池の形態としては、電解質が電解液を含まずに、高分子固体電解質のみからなる電池が最も好ましい。

実施例

以下に実施例、比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。使用した溶媒、単量体などは、全て脱気脱水処理を行ったものを用いた。比較例及び実施例におけるすべての操作は不活性ガス中、無水の条件で行った。なお、実施例および比較例中の部および%は、断りのない限り重量基準である。

(1) 重合体組成

ポリエーテル重合体のポリマー組成は、 $500 \text{ MHz } ^1\text{H-NMR}$ 、及び $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて測定した。

(2) 重量平均分子量 (M_w) 及び分子量分布 (M_w/M_n)

M_w および M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて以下の条件により測定した。

装置：東ソー株式会社製GPCシステム

カラム：東ソー株式会社製G7000HHR+GMHHR-H

溶媒：DMF（リチウムブロマイド5mmol/L）

流速：1ml/min カラム温度：40℃

分子量標準物質：ポリマーラボラトリー社製標準ポリスチレン

（３）フィルム強度

JIS K6251にしたがい、下記で得られる厚み85μmフィルムを用いて3号ダンベル試料片を作成し、引張強度を測定して評価した。

（４）電池のサイクル特性

ポリエーテル重合体3000部にビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウムを電解質塩のリチウム原子のモル数／ポリエーテル重合体の酸素原子のモル数の比が0.05となるように添加し、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを3部加えてよく混合して高分子固体電解質用組成物を得た。この組成物を二軸押し出し機に供給し、スクリー温度80℃、回転数150rpm、ダイ温度155℃で押し出した。押し出されたフィルムをポリプロピレン（PP）フィルムに連続的に張り付け、紫外線照射によって架橋した。PPフィルム上の高分子固体電解質薄膜を剥離して得られた平均厚さ50μmの高分子固体電解質フィルムを各実施例、比較例で得られたカソードフィルムとリチウム金属箔で挟み込み、張り合わせることでコイン電池（CR2032）を組み立てた。充放電試験は、60℃において、4.2Vまで0.2mA/cm²で充電し、2.7Vまで0.2mA/cm²で放電する定電流充放電試験を行い、3サイクル目の放電容量を100%とするときの、30サイクル目の放電容量の割合（百分率）を調べた。この値が大きいほど放電容量減が少なく、良い結果である。

実施例1：

n-ヘキサン中で、エチレンオキシド、プロピレンオキシド及びアリルグリシジルエーテルを用いて公知の方法によりシード重合を行い、エチレ

ンオキシド単位 (EO) 93.5 モル%、プロピレンオキシド単位 (PO) 2.8 モル% 及び アリルグリシジルエーテル単位 (AGE) 3.7 モル% であり、重量平均分子が 350,000、分子量分布が 1.02 であるポリエーテル重合体を得た。

得られたポリエーテル系重合体 A100 部に、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム 21.6 部及び 2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン (光重合開始剤) 6 部を混合して得られた組成物を、二軸押出機に供給し、バレルの途中からコバルト酸リチウム 336 部、ケッチェンブラック 14 部を供給してスクリー温度 80℃、回転数 150 rpm、ダイ温度 155℃で、平均膜厚 85 μm のフィルムを押し出した。押し出されたフィルムは、高圧水銀ランプにて積算光量 45,000 mJ/cm² の紫外線を照射して架橋させた。

得られたフィルムの機械強度及びこれを用いた電池のサイクル特性を上記方法で評価した。結果を表 1 に記載する。

実施例 2 :

紫外線照射量を積算光量 20,000 mJ/cm² に変えたこと以外は、実施例 1 同様にフィルムの押出し、架橋を行い評価した。結果を表 1 に記載する。

比較例 1 :

2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンを 6 部から 1 部に変えたこと以外は、実施例 2 同様にフィルムの押出し、架橋を行い評価した。結果を表 1 に記載する。

比較例 2 :

2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンを 6 部から 40 部に変えたこと以外は、実施例 2 同様にフィルムの押出し、架橋を行い評価した。結果を表 1 に記載する。

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
光重合開始剤量 (部)	6	6	1	40
紫外線照射量 (mJ/cm^2)	45,000	20,000	20,000	20,000
引張強度 (MPa)	0.51	0.26	≤ 0.04	≤ 0.04
電池サイクル性能 (%)	95	93	94	55

以上、表 1 によれば、光重合開始剤量の少ない固体電解質組成物を架橋して得られるカソードフィルムは引張強度に劣り（比較例 1）、逆に光重合開始剤量の多すぎる固体電解質組成物を架橋して得られるカソードフィルムは引張強度及び電池のサイクル性能が劣っている（比較例 2）。これに対し、本発明の固体電解質組成物を架橋して得られるカソードフィルムは、フィルムの引張強度、電池のサイクル性能ともに優れていることがわかる（実施例 1、2）。

産業上の利用可能性

本発明のカソード用固体電解質組成物をフィルムに成形して紫外線照射により架橋すると、機械的強度に優れ、フィルム状態での取り扱いが容易であり且つイオン伝導性に優れる電池用カソードフィルムを得ることができる。そして、この電池用カソードフィルムを用いることにより、サイクル性能に優れた電池を得ることができる。

請求の範囲

1. ポリエーテル重合体、正極活物質、導電性微粒子、電解質塩化合物及び光重合開始剤から成り、前記光重合開始剤の含有量がポリエーテル重合体100重量部に対して2～30重量部である、カソード用固体電解質組成物。

2. 光重合開始剤の含有量がポリエーテル重合体100重量部に対して3～15重量部である請求の範囲1に記載のカソード用固体電解質組成物。

3. ポリエーテル重合体が、光架橋性のオキシラン単量体を共重合したものである請求の範囲1に記載のカソード用固体電解質組成物。

4. ポリエーテル重合体の重量平均分子量が10～150万である請求の範囲1に記載のカソード用固体電解質組成物。

5. 請求の範囲1に記載の固体電解質組成物を、紫外線により架橋成形して成る電池用カソードフィルム。

6. 電解質塩化合物を含有するポリエーテル重合体に、正極活物質、導電性微粒子及び前記ポリエーテル重合体100重量部に対して2～30重量部の光重合開始剤を配合して成形し、次いで紫外線照射により架橋することを特徴とする電池用カソードフィルムの製造方法。

7. 紫外線照射量が、積算光量にて10,000～100,000 mJ/cm²である請求の範囲6に記載の電池用カソードフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13939

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M4/02, H01M4/04, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-073992 A (Daiso Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claim 11 (Family: none)	1-7
X	JP 09-050802 A (Japan Energy Corp.), 18 February, 1997 (18.02.97), Claims 1 to 3 (Family: none)	1-7
Y	JP 05-326019 A (Japan Atomic Energy Research Institute, Yuasa Corp.), 10 December, 1993 (10.12.93), Claims 1, 4 to 8 (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February, 2004 (17.02.04)

Date of mailing of the international search report
02 March, 2004 (02.03.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13939

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 08-255614 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-313322 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 25 October, 2002 (25.10.02), Claims 1 to 17 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02, H01M 4/04, H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 4/02, H01M 4/04, H01M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-073992 A (ダイソー株式会社), 1999. 03. 16, 請求項11 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 09-050802 A (株式会社ジャパンエナジー), 1997. 02. 18, 請求項1-3 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 05-326019 A (日本原子力研究所、株式会社ユアサコーポレーション), 1993. 12. 10, 請求項1, 4-8 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17. 02. 2004

国際調査報告の発送日

02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

4X

9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 03/13939

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 08-255614 A (松下電器産業株式会社), 199 6. 10. 01, 請求項1-7 (ファミリーなし)	1-7
Y	J P 2002-313322 A (日産自動車株式会社), 200 2. 10. 25, 請求項1-17 (ファミリーなし)	1-7